

6



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 53 524 A 1

21 Aktenzeichen: 196 53 524.7
22 Anmeldetag: 20. 12. 96
43 Offenlegungstag: 25. 6. 98

51 Int. Cl.⁶:
C 04 B 24/26
C 08 F 220/10
C 08 F 220/54
C 08 F 220/04
C 08 F 222/02
C 08 F 222/04
C 08 F 216/12

DE 196 53 524 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
74 Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

72 Erfinder:
Kistenmacher, Axel, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;
Klingelhöfer, Paul, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Perner, Johannes, Dr., 67434 Neustadt, DE;
Hartmann, Markus, 67433 Neustadt, DE; Ruland,
Alfred, Dr., 69198 Schriesheim, DE

54 Verwendung von Polymerisaten, die Carboxylgruppen und Polyalkylenoxidether-Seitenketten enthalten, als Additive in mineralischen Baustoffen

57 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Polymerisate, die Carboxylgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, und Seitenketten der allgemeinen Formel I,



enthalten, worin X, Y, Alk, R, n, k die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, und die durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart Phosphor enthaltender Verbindungen und gegebenenfalls nachträgliche polymeranaloge Umwandlung zugänglich sind, als Additive in mineralischen Baustoffen. Die Erfindung betrifft weiterhin derartige Polymerisate sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Erfindung betrifft auch Polymerisate, die durch Polymerisation vinylaromatischer Verbindungen, Olefinen, Cycloolefinen und/oder Dienen als Monomere D und Anhydriden ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren als Monomere E erhältlich sind und die sowohl als Ausgangsverbindungen für die zuvor genannten Polymerisate als auch als Additive für mineralische Baustoffe verwendet werden können.

DE 196 53 524 A 1

DE 196 53 524 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, die Carboxylgruppen und Polyalkylenether-Seitenketten enthalten, als Additive in mineralischen Baustoffen.

Unter mineralischen Baustoffen sind Zubereitungen zu verstehen, die als wesentliche Bestandteile mineralische Bindemittel wie Kalk und/oder insbesondere Zement sowie als Zuschläge dienende Sande, Kiese, gebrochene Gesteine oder sonstige Füllstoffe z. B. natürliche oder synthetische Fasern, enthalten. Die mineralischen Baustoffe werden in der Regel durch Zusammenmischung der mineralischen Bindemittel und der Zuschläge zusammen mit Wasser in eine gebrauchsfertige Zubereitung überführt, die, wenn sie sich selbst überlassen ist, mit der Zeit sowohl an der Luft als auch unter Wasser steinartig aushärtet.

Zur Einstellung des gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils der gebrauchsfertigen Zubereitung ist es in der Regel erforderlich, eine größere Menge Wasser zu verwenden, als für den nachfolgenden Dehydrations- bzw. Aushärtungsprozeß notwendig ist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn eine hohe Fließfähigkeit der gebrauchsfertigen Zubereitung gewünscht ist, beispielsweise dann, wenn sie gepumpt werden soll. Durch das überschüssige, später verdunstende Wasser werden im Baukörper Hohlräume gebildet, die zu einer signifikanten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und Beständigkeiten der Baukörper führen.

Zur Verringerung des überschüssigen Wasseranteils bei einem vorgegebenen Eigenschaftsprofil werden in der Regel der gebrauchsfertigen Zubereitung Zusatzmittel, die im allgemeinen als Wasserreduktionsmittel, Fließmittel und Verflüssiger bezeichnet werden, zugesetzt. Der Stand der Technik empfiehlt beispielsweise als Verflüssiger für gebrauchsfertige Zubereitungen mineralischer Baustoffe folgende Verbindungen:

Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (EP-A 402 319), Melamin-Formaldehyd-Polykondensate (EP-A 402 319), Ligninsulfonate (EP-A 402 319) sowie Homo- und Copolymere von Carbonsäuren und Dicarbonsäuren mit Styrol (EP-A 306 449 und US-A 3 952 805) bzw. Isobuten oder Diisobuten (DE-A 37 16 974, EP-A 338 293, DE-A 39 25 306, US-A 4 586 960, US-A 4 042 407 und US-A 4 906 298).

Die EP 97 513 beschreibt die Verwendung von Copolymerisaten aus ungesättigten Carbonsäuren und Hydroxyalkylestern ungesättigter Carbonsäuren als Weichmacherzusätze in zementösen Massen.

Die Verwendung von Copolymerisaten, die in einpolymerisierter Form Carbonsäuremonomere und Polyalkylenoxidester der Acrylsäure und der Methacrylsäure enthalten, als Verflüssiger für Zementöse Massen ist aus der DE-A 44 20 444 bekannt. Die Verflüssiger müssen jedoch zusammen mit Antischaummitteln auf Oxialkylenbasis eingesetzt werden, um die gewünschten Anwendungseigenschaften zu erreichen.

Die Verwendung von vernetzten Polymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Polyoxialkylenethern, mehrfach ungesättigten Alkenylethern und Maleinsäureanhydrid als Verflüssiger für zementöse Massen wird in der EP 619 277 beschrieben. Die für die gewünschten Eigenschaften zwingend erforderlichen polyfunktionellen Verbindungen sind jedoch aufwendig in ihrer Herstellung und verteuern das Produkt.

Die DE-A 195 13 126 beschreibt Copolymere auf der Basis von Oxialkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäurederivaten, die wenigstens ein weiteres Monomer ausgewählt unter mehrfach ungesättigten Monomeren oder Diestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren einpolymerisiert enthalten: Derartige Terpolymere eignen sich ebenfalls zum Verflüssigen zementöser Massen.

Die DE-A 43 04 109 und die EP-A 610 699 beschreiben Copolymere auf der Basis von Maleinsäurederivaten und Vinylmonomeren, wobei die Maleinsäurederivate Maleinimide und Maleinsäurehalbamide sowie zwingend einen Halbester der Maleinsäure mit einem Polyalkylenoxid Alkohol umfassen. Derartige Polymerisate sind ebenfalls als Verflüssiger für zemententhaltende mineralische Baustoffe geeignet. Es erscheint jedoch wünschenswert, das in den Beispielen für fließfähige Zubereitungen angegebene Wasser/Zement-Verhältnis von 0,5 noch weiter zu verringern, um eine höhere Festigkeit des abgebundenen Betons zu erreichen.

Die EP-A 537 870 beschreibt Copolymerisate aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren mit Monomeren, die Polyetherfunktionen enthalten. Als Monomere werden beispielsweise Allylether von Polyethylenglykol mit bis zu 11 Ethylenoxideinheiten beschrieben. Die Polymere werden vorzugsweise in Gegenwart von Natriumhypophosphit hergestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die aus dem Stand der Technik bekannten Additive für mineralische Baustoffe noch der Verbesserungen bedürfen. Insbesondere ihre verflüssigende Wirkung bei niedrigen Wasser/Bindemittel-Verhältnissen ist in der Regel noch nicht ausreichend oder bleibt nur über eine kurze Zeitspanne erhalten. Eine höhere Dosierung des Verflüssigers kann diesen Mangel zwar teilweise ausgleichen. Dies hat aber neben der Unwirtschaftlichkeit einer solchen Vorgehensweise erhebliche Einbußen bei der erreichbaren mechanischen Festigkeit oder zumindest nicht akzeptable Verzögerungen der Abbindegeschwindigkeiten zur Folge.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Additive für mineralische Baustoffe zur Verfügung zu stellen, die insbesondere hinsichtlich ihrer verflüssigenden Wirkung Vorteile gegenüber den bekannten Additiven für mineralische Baustoffe aufweisen. Erwünscht ist insbesondere, daß bei niedrigen Wasser/Bindemittel-Verhältnissen keine Nachteile im Abbindeverhalten oder hinsichtlich der Festigkeit der abgebundenen Baustoffe in Kauf genommen werden müssen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine Reihe von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisaten, die Carboxylgruppen und Seitenketten mit Polyetherstruktur aufweisen, vorteilhafte Eigenschaften als Additive für mineralische Baustoffe aufweisen, wenn man sie durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere mit Carboxylgruppen und/oder Seitenketten mit Polyetherstruktur in Gegenwart von Phosphor enthaltenden Verbindungen herstellt. Alternativ können derartige Polymerisate durch polymeranaloge Umsetzung von Polymerisaten, die in Gegenwart von Phosphor enthaltenden Verbindungen hergestellt worden sind und die reaktive Gruppen enthalten, hergestellt werden.

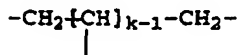
Demnach betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Polymerisate, die Carboxylgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, und Seitenketten der allgemeinen Formel I,



(I)

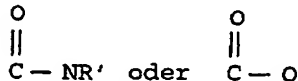
enthalten, worin

k für 1, 2, 3 oder 4 steht,

Y eine Einfachbindung oder eine C₁-C₄-Alkyleneinheit bedeutet oder, wenn k ≠ 1 auch

bedeuten kann,

X für eine Einfachbindung oder eine Carbonylgruppe steht oder, wenn Y keine Einfachbindung ist, auch O, NR',



bedeuten kann, worin für R' für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl, -(Alk-O)_n-R oder -Alk'-O-(Alk-O)_n-R steht,

Alk für C₂-C₄-Alkylen steht,Alk' für C₁-C₄-Alkylen steht, das gegebenenfalls auch eine OH-Gruppe trägt,

n für eine Zahl im Bereich von 1 bis 300 steht wobei n ≥ 12 ist, wenn X für eine Einfachbindung steht, und n ≥ 2 ist,

wenn X für eine Carbonylgruppe und Y für eine Einfachbindung steht,

R Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₂₀-Alkanoyl oder C₇-C₂₁-Aroyl bedeutet,

wobei die Polymerisate durch radikalische Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere A, die Carboxylgruppen enthalten, und ethylenisch ungesättigter Monomere B, die Seitenketten der allgemeinen Formel I aufweisen, sowie gegebenenfalls weiterer Monomere C in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltenden Verbindungen,

oder durch radikalische Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, gegebenenfalls zusammen mit Monomeren A und/oder B und gegebenenfalls weiteren Monomeren C, in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltenden Verbindungen und nachträgliche Umwandlung wenigstens eines Teils der reaktiven funktionellen Gruppen in Seitenketten der allgemeinen Formel I und/oder Carboxylgruppen,

als Additive in mineralischen Baustoffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin die verwendeten Polymerisate, sofern n ≥ 5 ist, wenn X für eine Carbonylgruppe steht und n > 12 ist, wenn X für eine Einfachbindung steht. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate.

Im folgenden versteht man unter C₁-C₂₀-Alkyl lineare oder verzweigte, gesättigte Kohlenstoffketten mit bis zu 20, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Neopentyl, 1-, 2-, 3-Methylpentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, 3-Propylheptyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl etc.

C₁-C₄-Alkylen umfaßt z. B. Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen und 2,3-Butylen. Entsprechendes gilt für C₂-C₄-Alkylen.

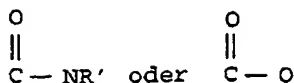
C₅-C₁₀-Cycloalkyl steht für cycloaliphatische Reste, die insgesamt 5 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, ausgewählt unter Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, die gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 C₁-C₄-Alkylgruppen, insbesondere mit Methylgruppen substituiert sind.

C₆-C₂₀-Aryl steht für Phenyl oder Naphthyl, die gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 C₁-C₁₀-Alkylgruppen, C₁-C₄-Alkylloxygruppen, Hydroxygruppen, Halogen, z. B. Chlor, substituiert sind und bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweisen können.

C₇-C₂₀-Aralkyl steht für Arylgruppen, die über eine C₁-C₄-Alkyleneinheit gebunden sind und die 7 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen können, z. B. für Benzyl oder Ethylphenyl. C₁-C₂₀-Alkanoyl steht für einen Rest, der sich von einer aliphatischen Carbonsäure ableitet, und umfaßt somit neben Formyl solche Alkylreste, die über eine Carbonylgruppe gebunden sind. C₇-C₁₂-Aroyl entspricht C₇-C₂₁-Arylcarbonyl und steht für einen Arylrest, der über eine Carbonylgruppe gebunden ist und leitet sich somit von Derivaten der Benzoesäure und der Naphthoesäure ab.

Mit Carboxylgruppen sind neben Carbonsäuregruppen (COOH) auch neutralisierte Carbonsäuregruppen (COO⁻) gemeint. Den Carboxylgruppen gleichwertig sind Anhydridgruppen, da diese unter den Anwendungsbedingungen - Baustoffzubereitungen sind in der Regel alkalisch und fördern die Hydrolyse der Anhydridgruppen - als Carboxylgruppen vorliegen. Demnach gehören Polymerisate, die anstelle der Carboxylgruppen Anhydridgruppen als Carboxylgruppen in latenter Form aufweisen, ebenfalls zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die nachfolgend aufgeführten Formeln sind so aufzufassen, daß der Carbonylkohlenstoff, gegebenenfalls über eine Methylengruppe mit der Polymerkette und das Heteroatom mit Y verbunden ist:



5 Reaktive funktionelle Gruppen umfassen alle Gruppen, die mit Wasser, Ammoniak, Hydroxylgruppen von Alkoholen und NH_2 -Gruppen von primären Aminen unter Bindungsbildung reagieren können. Sie umfassen insbesondere Oxiran-

gruppen und cyclische Anhydridgruppen.
Unter den Phosphor enthaltenden Verbindungen sind sowohl anorganische wie auch organische Phosphorverbindungen zu verstehen. Die erfindungsgemäß einzusetzenden anorganischen Phosphorverbindungen umfassen vorzugsweise die Oxosäuren des Phosphors und deren im Reaktionsmedium löslichen, dispergierbaren Salze, vorzugsweise deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze.

Beispiele für geeignete anorganische Phosphorverbindungen sind:
Phosphinsäure (H_3PO_2) und die daraus abgeleiteten Salze wie Natriumphosphinat-(Monohydrat), Kaliumphosphinat, Ammoniumphosphinat; Hypodiphosphonsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$) und die daraus abgeleiteten Salze; Phosphonsäure (H_3PO_3) und die daraus abgeleiteten Salze wie Natriumphosphonat, Natriumphosphonat, Kaliumhydrogenphosphonat, Kaliumphosphonat, Ammoniumhydrogenphosphonat, Ammoniumphosphonat; Diphosphonsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$) und die daraus abgeleiteten Diphosphonate; Hypodiphosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) und die daraus abgeleiteten Hypodiphosphate; Phosphorsäure (H_3PO_4) und die daraus abgeleiteten Dihydrogenphosphate, Hydrogenphosphate und Phosphate; Diphosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) und die daraus abgeleiteten Diphosphate sowie Polyphosphorsäuren und deren Salze, wie z. B. Natriumtriphosphat.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Polymerisate in Gegenwart von Phosphinsäure oder den daraus abgeleiteten Salzen wie Natriumphosphinat-Monohydrat, Kaliumphosphinat, Ammoniumphosphinat und/oder Phosphonsäure (H_3PO_3) sowie den daraus abgeleiteten Salzen z. B. Natriumhydrogenphosphonat, Natriumphosphonat, Kaliumhydrogenphosphonat, Kaliumphosphonat, Ammoniumhydrogenphosphonat, Ammoniumphosphonat, hergestellt. Besonders bevorzugt wird Natriumphosphinat-Monohydrat und/oder Phosphonsäure.

Phosphorenhaltende Verbindungen umfassen weiterhin auch phosphororganische Verbindungen wie beispielsweise Harnstoffphosphat, Methandiphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Diethyl-(1-hydroxyethyl)phosphonat, Diethylhydroxymethylphosphonat, 1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, Ethylendiaminotetramethylentetra-phosphonsäure, Ethylentetraminopentamethylenpentaphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonoessig- und Phosphonopropionsäure und deren Salze, Diethylphosphit, Dibutylphosphit, Diphenylphosphit, Triethylphosphit, Tributylphosphit, Triphenylphosphit und Tributylphosphat.

Auch ethylenisch ungesättigte Phosphorverbindungen wie Vinylphosphonat, Vinylphosphonatmethylester, Vinylphosphonatethylester, Vinylphosphat, Allylphosphonat oder Allylphosphat sind geeignet.

Bevorzugte phosphororganische Verbindungen sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, sowie deren Dinatrium- und Tetranatriumsalz, Aminotrimethylentriphosphonsäure sowie das Pentanatriumsalz und Ethylendiaminotetramethylentetraphosphonsäure sowie deren Salz.

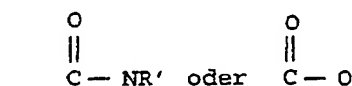
Oftmals ist es vorteilhaft, mehrere Phosphorverbindungen zu kombinieren, wie beispielsweise Natriumphosphinat-Monohydrat mit Phosphonsäure, Phosphonsäure mit 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-Dinatriumsalz und/oder Aminotrimethylentriphosphonsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure. Sie können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt und bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Die Menge an Phosphor enthaltender Verbindung beträgt, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere in der Regel 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%.

Für die erfindungsgemäße Wirkung der Polymerisate ist es weiterhin von Vorteil, wenn die Seitenkette der allgemeinen Formel I eine gewisse Länge aufweist. So steht n in der allgemeinen Formel I vorzugsweise für eine Zahl ≥ 5 , insbesondere ≥ 10 und besonders bevorzugt ≥ 15 . Die Polymerisate weisen ein Wirkungsoptimum auf, wenn n im Bereich von 20 bis 60 liegt, jedoch sind auch Polymerisate mit kürzeren oder längeren Seitenketten der allgemeinen Formel I als Additive für mineralische Baustoffe geeignet. Dabei ist weitgehend unerheblich, ob die Einheit $-(\text{Alk}-\text{O})_n-$ für eine einheitlich aufgebaute Polyalkylenoxeinheit steht oder aus unterschiedlichen Alkylenoxeinheiten aufgebaut ist. In diesem Fall können die Alkylenoxeinheiten statistisch oder blockartig in der Polyalkylenoxeinheit $-(\text{Alk}-\text{O})_n-$ angeordnet sein.

Bevorzugt steht Alk für 1,2-Propylen, 1,2-Butylen und insbesondere für 1,2-Ethylen. Die Kopfeinheit R der Polyalkylenoxidseitenkette der allgemeinen Formel I ist vorzugsweise Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl. In der allgemeinen Formel I steht Y vorzugsweise für eine Einfachbindung, eine C_1 - C_4 -Alkyleneinheit (Alk'), oder gegebenenfalls auch für einen trivalenten Rest, der sich von Glycerin ableitet.

Besonders bevorzugt sind Polymerisate, worin X für eine Carbonylfunktion steht, oder, wenn Alk' für eine C_1 - C_4 -Alkyleneinheit steht, auch

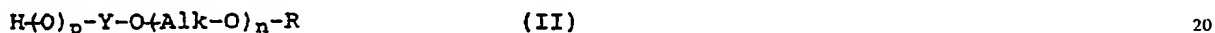


bedeuten kann, worin R' die oben genannten Bedeutungen besitzt und insbesondere für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl oder Phenyl steht. Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate, worin X für eine Carbonylfunktion steht und Y eine Einfachbindung bedeutet.

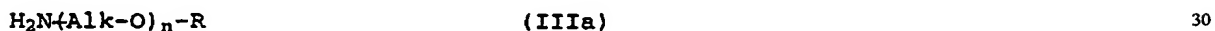
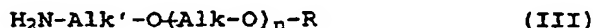
Weiterhin ist es von Vorteil, wenn das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Polymerisate im Bereich von 1.000 bis 300.000 Dalton, vorzugsweise im Bereich von 5.000 bis 150.000 Dalton, insbesondere im Bereich von 8.000 bis 100.000 Dalton, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 12.000 bis 70.000 Dalton liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymerisate verwendet, die durch radikalische Copolymerisation von 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, ethylenisch ungesättigter Monomere A, die Carboxylgruppen enthalten und 5 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97 Gew.-% und insbesondere 60 bis 90 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Monomere B, die Seitenketten der allgemeinen Formel I aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-% und insbesondere bis 20 Gew.-% weiterer Monomere C in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% der zuvor genannten Phosphor enthaltenden Verbindungen erhältlich sind (Ausführungsform 1).

In dieser Ausführungsform sind die Monomere A ausgewählt unter ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, 2-Ethylpropensäure; ethylenisch ungesättigten C₄-C₆-Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure sowie den Salzen der genannten Mono- und Dicarbonsäuren, insbesondere den Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen; den Anhydriden der ethylenisch ungesättigten C₄-C₆-Dicarbonsäuren, z. B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid; den Halbestern der ethylenisch ungesättigten C₄-C₆-Dicarbonsäuren mit C₁-C₁₂-Alkanolen oder Alkoholen der allgemeinen Formel II



worin p, Y, Alk, R und n die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, z. B. Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuremono-n-butylester, Fumarsäuremono-n-butylester, Mono(methylpolyethylenglykol)maleinat; den Halbamiden der ethylenisch ungesättigten C₄-C₆-Dicarbonsäuren mit NH₃, mit primären C₁-C₁₂-Alkylaminen oder mit Aminen der allgemeinen Formel III oder IIIa



worin Alk, Alk', n und R die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, beispielsweise Methylpolyethylenglykolmaleinsäure-Halbamid.

In dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Monomere B vorzugsweise ausgewählt unter den Estern monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Monocarbonsäuren mit Alkoholen der allgemeinen Formel II und den Amid- 35 den monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Monocarbonsäuren mit Aminen der allgemeinen Formel III oder IIIa. Beispiele für geeignete Monomere B umfassen: Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylamid, Hydroxypvoppyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylamid, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylamid, Polypropylenglykolmono(meth)acrylat, Polybutylenglykolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykolpolypropylenglykolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Polypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykolpolypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykolmono(meth)acrylamid, Methoxypolypropylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxy-Polyethylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykolmono(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykolmono(meth)acrylamid, Ethoxypolypropylenglykolmono(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat und Ethoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)acrylat.

Besonders bevorzugte Monomere B dieser Ausführungsform der Erfindung sind die Ester der Acrylsäure und insbesondere der Methacrylsäure mit den Alkoholen der allgemeinen Formel II. Besonders bevorzugt sind die Ester jener Alkohole, worin Y für eine Einfachbindung steht und n für eine Zahl ≥ 5 , insbesondere ≥ 10 und besonders bevorzugt ≥ 15 steht. Ganz besonders bevorzugt sind die Ester solcher Alkohole der allgemeinen Formel II, worin Y für eine Einfachbindung steht und n im Bereich von 20 bis 60 liegt.

In dieser Ausführungsform sind die bevorzugten Monomere A Acrylsäure und insbesondere Methacrylsäure sowie deren Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.

Besonders bevorzugt werden Polymere verwendet, die aus Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykolmethacrylat aufgebaut sind. Ganz besonders bevorzugt werden Polymerisate worin das Methylpolyethylenglykolmethacrylat 10 bis 60, insbesondere 21 bis 55 Ethylenoxideinheiten aufweist. Bevorzugt stehen Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykolmethacrylat im Gewichtsverhältnis von 1 : 9 bis 4 : 6 und besonders bevorzugt etwa 2 : 8.

Geeignete Monomere C umfassen als Monomere C1 C₁-C₁₀-Alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, i-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, n-Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Heptyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, 2-Propylheptyl(meth)acrylat; die Vinyl- und Allyl- 65 ester von C₁-C₁₂-Monocarbonsäuren, z. B. Vinyl- bzw. Allylformiat, -acetat, -propionat und -butyrat; Vinyl- und Allyl-ester von C₁-C₁₀-Alkanolen, z. B. Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether und die entsprechenden Allyl-ester; die Amide der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere

die Acrylamide und die Methacrylamide wie z. B. Arcrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid.

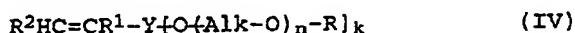
Die Monomere C umfassen weiterhin als Monomere C2 N-Vinylverbindungen wie Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol N-Vinylcaprolactam und als Monomere C3 Acrylnitril, Allylalkohol, Vinylpyridin, Acrolein und Methacrolein.

Weiterhin umfassen die Monomere C als Monomere C4 vinylaromatische Verbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylchlorbenzol etc.; lineare oder verzweigte C₂-C₁₂-Olefine wie Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 2-Ethylbuten, 1-Penten, 2-Methylpenten, 3-Methylpenten, 4-Methylpenten, 1-Hexen, 1-Octen sowie α -C₈₋₁₀-Olefin; C₄-C₁₂-Cycloolefine wie Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen oder Cycloocten; Diene wie Butadien Isopren, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 1,3-Octadien. Bevorzugte Monomere C4 sind vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol und C₂-C₁₂-Olefine, insbesondere C₂-C₆-Olefine und besonders bevorzugt 1-Buten, Isobuten und 1-Penten.

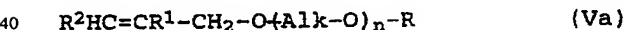
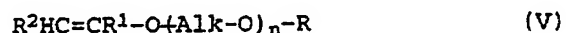
Darüberhinaus umfassen die Monomere C auch solche Monomere C5, die in wäßriger Lösung ionisierbar sind oder eine ionische Gruppe aufweisen. Hierunter fallen ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, z. B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Sulfoethylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propan-sulfonsäure, Acvorylsäure-3-sulfopropylester, Sulfoethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat (Ethoxylierungsgrad 2 bis 100), Sulfoethoxypolypolyethylenglykolmethacrylat sowie deren Salze, z. B. deren Alkalimetall oder Ammoniumsalze; ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren wie Allylphosphonsäure, Isopropenylphosphonsäure, Vinylphosphonsäure sowie deren Salze, z. B. deren Alkalimetall oder Ammoniumsalze, sowie ethylenisch ungesättigte Amine oder ethylenisch ungesättigte quaternisierte Ammoniumverbindungen wie z. B. 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N,N-Trimethylazmonium)propyl(meth)acrylat-Chlorid, und N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid. Vorzugsweise werden als Monomere C die Monomere C5, insbesondere die ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Phosphonsäuren oder deren Salze verwendet.

Als weitere Monomere C kommen auch ethylenisch ungesättigte Siloxanverbindungen in Frage, beispielsweise Vinylsilane oder (Meth)acryloxyalkylsilane, wie sie beispielsweise in der EP-A 327 006, der EP-A 327 376 oder der EP-A 612 771 beschrieben sind, sowie Polydimethylsiloxan-bis-(propylmaleinhalbamid) oder Polydimethylsiloxan-bis-(propylenaminomaleinhalbamid).

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Monomere B ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel IV aus Anspruch 13



worin R¹, R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen und Y, Alk, R, k die zuvor genannten Bedeutungen besitzen und n > 12 ist (Ausführungsform 2). Bevorzugte Verbindungen B sind in diesem Fall die Vinyl- und Allylether der Alkohole mit der allgemeinen Formel V bzw. Va



worin R¹, R², Alk, n und R die zuvor genannten Bedeutungen besitzen. Insbesondere steht R für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe.

Beispiele für geeignete Monomere umfassen: Polyethylenglykolmono(meth)allylether, Polypropylenglykolmono(meth)allylether, Polyethylenglykolpolypropylenglykolmono(meth)allylether, Polyethylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)allylether, Polypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)allylether, Methoxypolyethylenglykolmono(meth)allylether, Methoxypolypropylenglykolmono(meth)allylether, Methoxypolybutylenglykolmono(meth)allylether, Methoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolmono(meth)allylether, Methoxypolyethylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)allylether, Ethoxypolyethylenglykolmono(meth)allylether, Ethoxypolypropylenglykolmono(meth)allylether, Ethoxypolybutylenglykolmono(meth)allylether, Ethoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolmono(meth)allylether, Ethoxypolyethylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)allylether, Ethoxypolybutylenglykolmono(meth)allylether, Ethoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolpolybutylenglykolmono(meth)allylether, Polyethylenglykolmonovinylether, Polypropylenglykolmonovinylether, Polybutylenglykolmonovinylether, Polyethylenglykolpolypropylenglykolmonovinylether, Polyethylenglykolpolybutylenglykolmonovinylether, Polypropylenglykolpolybutylenglykolmonovinylether, Polyethylenglykolpolypropylenglykolpolybutylenglykolmonovinylether, Methoxypolypropylenglykolmonovinylether, Methoxypolybutylenglykolmonovinylether, Methoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolmonovinylether, Methoxypolyethylenglykolpolybutylenglykolmonovinylether, Ethoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolmonovinylether, Ethoxypolyethylenglykolpolybutylenglykolmonovinylether, Ethoxypolybutylenglykolmonovinylether, Ethoxypolyethylenglykolpolypropylenglykolpolybutylenglykolmonovinylether.

Die Monomere B werden auch in dieser Ausführungsform in Mengen von 5 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97 Gew.-% und insbesondere 60 bis 90 Gew.-% polymerisiert. Für die Art und Menge der Phosphor enthaltenden Verbindungen gilt das obengesagte.

Als Monomere A, die in Mengen von 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere einpolymerisiert werden, können die Monomere A der

Ausführungsform 1 verwendet werden. Besonders bevorzugte Monomere dieser Ausführungsform umfassen Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Maleinsäureanhydrid.

Ganz besonders bevorzugt Polymerisate der Ausführungsform 2 sind Copolymerisate aus 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die zu polymereisierenden Monomere, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid und 70 bis 98 Gew.-% Polyglykollallylether und/oder Polyglykolvinyll ether (mittlerer Ethoxylierungsgrad jeweils 15 bis 60).

Auch in dieser Ausführungsform können die zuvor genannten Monomere C in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einpolymerisiert enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymerisate verwendet, die durch radikalische Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die reaktive, funktionelle Gruppen aufweisen, gegebenenfalls zusammen mit den Monomeren A und/oder B und gegebenenfalls weiteren Monomeren C, in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, der obengenannten Phosphor enthaltenden Verbindungen und nachträgliche Umwandlung wenigstens eines Teils der reaktiven funktionellen Gruppen in Seitenketten der allgemeinen Formel I und/oder Carboxylgruppen erhältlich sind (Ausführungsform 3).

Bevorzugte reaktive Gruppen umfassen cyclische Anhydridgruppen und Oxirangruppen. Die Monomere mit reaktiven, funktionellen Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt unter ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, z. B. Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, 1,2,3, 6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Vinyl- und Allylglycidylether sowie den Glycidylethern der zuvor genannten ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren. Besonders bevorzugt sind die obengenannten Anhydride, insbesondere Maleinsäureanhydrid.

Die Umwandlung der primär erhältlichen Polymerisate mit reaktiven funktionellen Gruppen erfolgt in der Regel durch Umsetzung der reaktiven, funktionellen Gruppen mit Alkoholen der allgemeinen Formel II oder Aminen der allgemeinen Formel III oder IIIa im Sinne einer polymeranalogen Reaktion. Die hierfür erforderlichen Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann im Prinzip bekannt (zur Alkohololyse von Anhydriden siehe z. B. J. March, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1985, S. 347 und dort zitierte Literatur; zur Aminolyse von Anhydriden s. ebenda, S. 371 und dort zitierte Literatur; zur Alkohololyse von Epoxiden s. ebenda S. 346 und dort zitierte Literatur; zur Aminierung von Epoxiden s. ebenda S. 368 und dort zitierte Literatur). Die polymeranaloge Umsetzung der bevorzugt einpolymerisierten Anhydrideinheiten kann auf die in der DE-A 43 04 109, DE-A 195 13 126 oder der EP-A 610 699 beschriebenen Weise erfolgen. Auf die genannten Schriften wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

Für die polymeranaloge Umwandlung geeignete Alkohole der allgemeinen Formel II umfassen Alkylpolyalkylenglykolen, wie z. B. Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 45; Alkylpolyethylenglykol-block-polypropylen glykole, wie z. B. Methylpolyethylenglykol-block-Polypropylen glykol mit 40 Ethylenoxid-Einheiten und 5 Propylenoxid-Einheiten; Alkylpolyethylenglykol-random-polypropylen glykol, wie Methylpolyethylenglykol-random-polypropylen glykol mit statistischer Verteilung von 30 Ethylenoxid-Einheiten und 10 Propylenoxid-Einheiten; Butylpolypropylen glykol mit einem mittleren Propoxilierungsgrad von 20.

Für die polymeranaloge Umwandlung geeignete Polyalkylenglykolamine der allgemeinen Formel III oder IIIa sind beispielsweise Methylpolyethylenglykolamin mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 8 oder Methylpolyethylenglykol-block-polypropylen glykolamin mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 25 und einem mittleren Propoxylierungsgrad von 5.

Vorzugsweise werden die Monomere mit den reaktiven, funktionellen Gruppen in Mengen von 2 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte zu polymerisierende Monomermenge verwendet.

Eine bevorzugte Variante der Ausführungsform 3 ist die Verwendung von Polymerisaten, die aus den zuvor genannten Monomeren C₄, im folgenden auch als Monomere D bezeichnet, sowie den Monomeren E', die sich von Halbestern ethylenisch ungesättigter Anhydride (Monomere E) ableiten, aufgebaut sind. Derartige Polymerisate können darüber hinaus noch weitere Monomere C₁, C₂, C₃ und/oder C₅, wie oben angegeben, in einpolymerisierter Form enthalten.

Derartige Polymerisate sind prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen zugänglich. So kann man einerseits die Halbestern der ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren (Monomere E') per se zusammen mit den Monomeren D in Gegenwart der Phosphor enthaltenden Verbindungen polymerisieren. Bevorzugt sind Polymerisate, die durch radikalische Polymerisation der obengenannten Anhydride ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren (Monomere E) gemeinsam mit den genannten Monomeren D, die vorzugsweise ausgewählt sind unter vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol und C₂-C₁₂-Olefinen, insbesondere C₂-C₆-Olefinen und besonders bevorzugt 1-Buten, Isobuten und 1-Penten, in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, der Phosphor enthaltenden Verbindungen und Umwandlung der einpolymerisierten Anhydrideinheiten in Carboxylgruppen und die erfindungsgemäßen Seitenketten der allgemeinen Formel I durch Umsetzung mit Alkoholen der allgemeinen Formel II erhältlich sind.

Die Umwandlung der Anhydrideinheiten kann sowohl während der Polymerisationsreaktion als auch nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Auch ist es möglich, den Halbestern durch Umsetzung des ethylenisch ungesättigten Anhydrids mit dem Alkohol der allgemeinen Formel II in einer der Polymerisation vorgelagerten Reaktion in situ zu erzeugen und diese Reaktionsmischung mit den Monomeren D in Gegenwart der Phosphor enthaltenden Verbindungen zu polymerisieren.

Eine besonders bevorzugte Variante dieser Ausführungsform 3 umfaßt folgende Schritte:

1. Umsetzung des ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids (Monomer E) mit einem Alkohol der allgemeinen Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, beispielsweise einer organischen Sulfonsäure,

2. Polymerisation dieser Reaktionsmischung gemeinsam mit Monomeren D sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren E und/oder weiterem Alkohol der allgemeinen Formel II in Gegenwart der Phosphor enthaltenden Verbindungen und radikalischer Polymerisationsinitiatoren,
3. gegebenenfalls Vervollständigung der polymeranalogen Umwandlung der Anhydrideinheiten durch Anhebung der Reaktionstemperatur und/oder durch Zugabe weiteren Alkohols der allgemeinen Formel II.

Bevorzugte Polymerisate dieser Ausführungsform sind die durch polymeranaloge Umsetzung von Copolymerisaten aus 55 bis 80 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 20 bis 45 Gew.-% 1-Buten, Isobuten oder 1-Penten, oder von Copolymerisaten aus 30 bis 60 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 40 bis 70 Gew.-% Styrol mit Alkoholen der allgemeinen Formel II erhältlich sind.

Polymerisate, die durch radikalische Polymerisation der Monomere D und der Monomere E sowie gegebenenfalls weiterer Monomere C in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-% Phosphor enthaltender Verbindungen erhältlich sind, sind neu und als Ausgangspolymerisate für die erfindungsgemäßen Polymerisate mit Seitenketten der allgemeinen Formel I und Carboxylgruppen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Polymerisate dieser Klasse sind durch Polymerisation von 5 bis 98 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Monomeren D mit 2 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, und besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomeren E sowie gegebenenfalls bis 50 Gew.-% vorzugsweise bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt bis 20 Gew.-% Monomeren C₁, C₂, C₃ und/oder C₅ erhältlich.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß derartige Polymerisate ebenfalls als Additive für mineralische Baustoffe geeignet sind, insbesondere dann, wenn die Monomere D ausgewählt sind unter den obengenannten Olefinen und/oder den Cycloolefinen. Die Verwendung derartiger Polymerisate ist demnach ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindungen. Besonders geeignet sind Polymerisate, worin Monomer E Maleinsäureanhydrid ist. Ebenfalls vorteilhaft auf die anwendungstechnischen Eigenschaften wirkt sich aus, wenn Monomer D ausgewählt ist unter 1-Buten, Isobuten und 1-Penten. Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate aus 20 bis 45 Gew.-% 1-Buten, Isobuten und/oder 1-Penten und 55 bis 80 Gew.-% Maleinsäureanhydrid. Derartige Copolymerisate weisen vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.500 bis 35.000 auf.

Alle genannten Polymerklassen der Ausführungsformen 1 bis 3 können darüber hinaus noch einpolymerisierte Struktureinheiten enthalten, die sich von Maleinimid ableiten, welches gegebenenfalls am Stickstoff mit C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₂₀-Aralkyl substituiert ist. Geeignete Maleinimideinheiten sind beispielsweise in der DE-A 43 04 109, der DE-A 195 13 126 und der EP-A 610 699 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Derartige Polymerisate sind im Prinzip auf zwei unterschiedlichen Wegen erhältlich: so können beispielsweise die vorgenannten Monomere mit geeigneten Derivaten des Maleinimids radikalisch copolymerisiert werden, wobei die Copolymerisation in Gegenwart von Phosphor enthaltenden Verbindungen durchgeführt wird. Alternativ können Polymerisate verwendet werden, die erhältlich sind durch

1. Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Monomeren, ausgewählt insbesondere aus den Monomeren der Gruppe A, der Gruppe B und/oder der Gruppe D, in Gegenwart Phosphor enthaltender Verbindungen,
2. und nachfolgende polymeranaloge Umsetzung der einpolymerisierten Maleinsäureanhydriden mit Ammoniak, primären C₁-C₂₀-Alkylaminen, C₆-C₂₀-Arylaminen oder C₇-C₂₀-Aralkylaminen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Polymerisate erfolgt, wie bereits oben erwähnt, durch radikalische Polymerisationsreaktion ethylenisch ungesättigter Monomere A, die Carboxylgruppen enthalten, und ethylenisch ungesättigter Monomere B, die Seitenketten der allgemeinen Formel I aufweisen, sowie gegebenenfalls weiterer Monomere C in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltenden Verbindungen (Methode 1)

oder durch radikalische Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, gegebenenfalls zusammen mit Monomeren A und/oder B und gegebenenfalls weiteren Monomeren C, in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltenden Verbindungen und nachträgliche Umwandlung wenigstens eines Teils der reaktiven funktionellen Gruppen in Seitenketten der allgemeinen Formel I und/oder Carboxylgruppen (Methode 2).

Die Phosphor enthaltende Verbindung kann sowohl im Reaktionsgefäß vorgelegt, als auch kontinuierlich oder portionsweise dem Reaktionsansatz zugeführt werden. Vorzugsweise wird die Hauptmenge und insbesondere wenigstens 90% der Phosphor enthaltenden Verbindung während der Polymerisationsreaktion zugegeben.

Die zu polymerisierenden Monomere können im Reaktionsgefäß vorgelegt oder dem Reaktionsansatz portionsweise oder vorzugsweise kontinuierlich zugeführt werden. Vorzugsweise wird die Hauptmenge und insbesondere wenigstens 90 Gew.-% der zu polymerisierenden Monomere kontinuierlich zum Reaktionsansatz gegeben.

Dabei kann die Polymerisation als Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation und bei schlechter Löslichkeit der Monomere auch als Emulsions-, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation durchgeführt werden. Ebenfalls ist es möglich, bei hinreichend schlechter Löslichkeit des Polymers im Reaktionsgemisch die Polymerisation als Fällungspolymerisation durchzuführen.

Werden die Polymerisate nach der Methode 1 hergestellt, dann werden die Polymerisate bevorzugt durch eine Lösungs- oder Fällungspolymerisation in Wasser oder in einer Mischung aus Wasser und bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus einem OH-Gruppen enthaltenden Lösungsmittel durchgeführt, das ausgewählt ist unter C₁-C₄-Alkanolen, C₂-C₁₀-Alkylenglykolen, worin die Alkylkette durch eine oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und Halbethern der C₂-C₁₀-Alkylenglykole mit C₁-C₄-Alkanolen. Beispiele für geeignete OH-Gruppen

enthaltende Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Methyl-
diglykol, Dipropylenglykol, Butylglykol, Butyldiglykol, Triethylenglykol, die Methylether der genannten Glykole sowie
Oligomere aus Ethylenoxyd mit 4 bis 6 Ethylenoxydeinheiten, Oligomere aus Propylenoxyd mit 3 bis 6 Propylenoxyd-
einheiten sowie Polyethylenglykol-polypropylenglykooligomere. Darüber hinaus kann das wäßrige Reaktionsme-
dium auch andere, mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, N-
Methylpyrrolidon, Dimethylformamid etc. enthalten.

Werden die Polymerisate gemäß Methode 2 hergestellt, erfolgt die Polymerisation vorzugsweise als Lösungs- oder
Fällungspolymerisation in einem inerten Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel umfassen cyclische Ether wie Tetra-
hydrofuran oder Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Ester aliphatischer Carbonsäuren mit
C₁-C₄-Alkanolen wie Essigsäureethylester oder Essigsäure-n-butylester, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol,
Xylole, Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technische Mischungen von Alkylaromaten, Cyclohexan und technische Ali-
phatenmischungen.

Die Polymerisation kann auch als Emulsions- oder Suspensionspolymerisation durchgeführt werden, wenn die Mono-
mere im Reaktionsmedium schlecht löslich sind. Derartige Polymerisationsverfahren sind dem Fachmann bekannt und
können für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate in der dafür üblichen Weise durchgeführt werden. Er-
folgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation, emp-
fiehl es sich, dem Reaktionsmedium Tenside oder Schutzkolloide zuzusetzen. Eine Zusammenstellung geeigneter Emul-
gatoren und Schutzkolloide findet sich beispielsweise in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1
Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 411 ff.

Die für die radikalische Polymerisation verwendeten Polymerisationsinitiatoren sind vorzugsweise im Reaktionsme-
dium löslich. Sie werden in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2
bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomere verwendet.

Erfolgt die Polymerisation in einem wasserhaltigen Lösungsmittel, so werden demnach vorzugsweise wasserlösliche
Polymerisationsinitiatoren wie beispielsweise Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffper-
oxid, tert.-Butylhydroperoxid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(N,N'-dimethylenisobuty-
ramidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azo-bis-(4-cyanopentansäure) verwendet. Die Initiatoren werden entweder allein oder
in Mischung verwendet, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumpersulfat.

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-
Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator
z. B. reduzierend wirkenden Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrat-
hionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen, Natriumhydroxymethansulfonat Dihydrat und Thioharnstoff.
So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z. B.
Ammoniumperoxodisulfat und Ammoniumdisulfid. Die Gewichtsverhältnis von peroxidhaltigen Verbindungen zu den
Redox-Coinitiatoren beträgt vorzugsweise 30 : 1 bis 0,05 : 1.

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysato-
ren eingesetzt werden, wie z. B. Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Kupfer-, Vanadium-, oder Chromsalze, wie Eisen-II-
sulfat, Kobalt-II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadin-III-acetat, Mangan-II-chlorid
eingesetzt werden. Bezogen auf die Monomere werden diese Übergangsmetallsalze üblicherweise in Mengen von
0,1 ppm bis 1000 ppm eingesetzt. So kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen-II-salzen einsetzen,
wie beispielsweise 0,5 bis 30% Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Für die Polymerisation im nichtwäßrigen Milieu werden bevorzugt Initiatoren wie Dibenzoylperoxid, Dicyclohexyl-
peroxidcarbonat, Dilaurylperoxid, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhy-
droperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Bu-
tylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)-di-
hydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(isobutyronitril), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) eingesetzt. In Kombination mit diesen In-
itiatoren können Reduktionsmittel wie Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie gegebenenfalls im Reaktionsme-
dium lösliche Komplexe und Salze von Übergangsmetallen verwendet werden.

Falls die Reaktionsmischung an der unteren Grenze des für die Polymerisation in Betracht kommenden Temperatur-
bereiches anpolymerisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspolymerisiert wird, ist es zweckmäßig,
mindestens zwei verschiedene Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in je-
dem Temperaturintervall eine ausreichende Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.

Die Polymerisationsreaktion erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 300°C, vorzugsweise im
Bereich von 50 bis 160°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C. Dabei wird bevorzugt unter Aus-
schluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. In der Regel wird die Polymerisation bei Nor-
maldruck durchgeführt, jedoch ist auch die Anwendung von niedrigeren Drücken oder höheren Drücken möglich, insbe-
sondere wenn Polymerisationstemperaturen angewendet werden, die oberhalb des Siedepunktes der Monomere und/oder
des Lösungsmittels liegen.

Die sich bei Methode 2 der Polymerisation anschließende polymeranaloge Umwandlung der reaktiven Gruppen in
Seitenketten der allgemeinen Formel I und/oder Carboxylgruppen, erfolgt in an sich bekannter Weise auf die bei der Aus-
führungsform 3 beschriebenen Weise.

Zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts der Polymerisate kann es erforderlich sein, in Gegenwart eines
Molekulargewichtsreglers, d. h. einer üblichen kettenabbrechenden Substanz, zu polymerisieren. Geeignete Molekular-
gewichtsregler umfassen beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd,
Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylamin sowie dessen Sulfat, Chlorid oder Phosphat; SH-Gruppen enthal-
tende Verbindungen wie Thioglykolsäure, Mercaptopropionssäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobuta-
nole, Mercaptohexanol, Thiomaleinsäure, Thiophenol, 4-tert.-Butylthiophenol, n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmer-
captan. Weitere Beispiele für Polymerisationsregler sind Allylalkohol, Butenol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Gly-
kol, Glycerin, Pentaerythrit.

Die Polymerisationsregler werden, sofern ihr Einsatz erforderlich ist, in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt. Vorzugsweise polymerisiert man in Gegenwart von 0,5 bis 15 Gew.-% eines SH-Gruppen enthaltenden Polymerisationsreglers, bezogen auf die Monomeren.

Weiterhin kann es für den gewünschten Anwendungszweck sinnvoll sein, vernetzte Polymerisate zu verwenden. Vernetzte Polymerisate sind entweder durch Copolymerisation der genannten Monomere mit zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder durch nachträgliche Vernetzung der von Carboxyl-, Anhydrid- oder Hydroxylgruppen im Polymerisat mit geeigneten polyfunktionellen Verbindungen erhältlich. Erfolgt die Vernetzung auf dem Wege der Copolymerisation mit mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dann werden diese üblicherweise in Anteilen von 0,01 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt. Bei nachträglicher Vernetzung der funktionellen Gruppen im Polymerisat mit polyfunktionellen reaktiven Verbindungen werden diese üblicherweise in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, verwendet.

Geeignete zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen umfassen: Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z. B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandiol-1,4-diacrylat, Hexandiol-1,4-dimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandiol-1,4-diacrylat, 3-Methylpentandiol-1,4-dimethacrylat; Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen, wie z. B. Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Glycerintri(meth)acrylat; Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9000, wie z. B. Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykol(meth)acrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Polypropylenglykol(meth)acrylat; Vinylderivate von ethylenisch ungesättigten C3- bis C6-Carbonsäuren, z. B. Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylitaconat; Vinylderivate von mindestens 2 Carboxylgruppen enthaltenden gesättigten Carbonsäuren sowie Di- und Polyvinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie z. B. Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether; Allylderivate von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat; Allylderivate von mehrwertigen Alkoholen wie z. B. Pentaerythrittriallylether, Triallylsaccharose, Pentaallylsaccharose, Pentaallylsucrose; Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylharnstoff, Divinylbenzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan und Tetravinylsilan. Bis- oder Polyacrylsiloxane, Diallylphthalat, Allylvinylderivate, Diallylfumarat.

Als polyfunktionelle, reaktive Verbindungen, die für die nachträgliche Vernetzung verwendet werden können sind insbesondere Glycidylether von Polyhydroxyverbindungen oder die Glycidylester von Di- oder Polycarbonsäuren geeignet. Beispiele für geeignete vernetzende Verbindungen umfassen: Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Pentaerythritolpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Resorcinpolyglycidylether, o-phthalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylester.

Für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisate kann es weiterhin von Vorteil sein, wenn ein Teil der im Polymer vorhandenen Carboxylgruppen oder gegebenenfalls vorliegende reaktive funktionelle Gruppen nachträglich in einer polymeranalogen Reaktion noch modifiziert werden. Derartige Modifizierungen sind dem Fachmann im Prinzip bekannt. Im Falle der Umwandlung der obengenannten reaktiven Gruppen kann die Modifizierung auf die bei Ausführungsform 3 beschriebenen Methoden erfolgen.

Die polymeranaloge Umsetzung erfolgt vorzugsweise mit hydroxyl- oder aminogruppenhaltigen Verbindungen, wie z. B. gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkoholen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Oktanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Tridecanol, Cyclohexanol, Tergalkohol, Stearylalkohol, sowie C9/11-Oxoalkohole und C13/15-Oxoalkohole; oder primären oder sekundären Aminen wie Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Oktylamin, Isotridecylamin, Tergfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Taurin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-Propylamin, Diisopropylamin, Di-n-Butylamin, Diisobutylamin, Dihexylamin, Dicyclohexylamin, Di-Methylcyclohexylamin, Di-2-Ethylhexylamin, Di-n-Oktylamin, Di-Isotridecylamin, Di-Tergfettamin, Di-Stearylamin, Di-Oleylamin, Ethanolamin, Di-Ethanolamin, n-Propanolamin, Di-n-propanolamin, Morpholin und Bis-(polydimethylsiloxan-1-prop-3-yl)-amin.

Die erfindungsgemäßen Polymere mit Carboxylgruppen und Seitenketten der allgemeinen Formel I eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für Zementmischungen wie Beton oder Mörtel. Unter Zement ist beispielsweise Portlandzement, Tonerdezement oder vermischter Zement, wie beispielsweise Puzzolanzenement, Schlackenzenement oder andere Typen zu verstehen. Portlandzement wird bevorzugt. Die Copolymere werden in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zementes eingesetzt.

Die Polymerisate können in fester Form, die durch Trocknung, beispielsweise durch Sprühtrocknung, von Polymerlösungen oder Dispersionen, wie sie bei der Polymerisation anfallen, erhältlich ist, zu der gebrauchsfertigen Zubereitung des mineralischen Baustoffs gegeben werden. Auch ist es denkbar, die Copolymerisate mit dem mineralischen Bindemittel zu formulieren und hieraus die gebrauchsfertige Zubereitung des mineralischen Baustoffs zu bereiten. Vorzugsweise wird das Copolymer in flüssiger, d. h. gelöster emulgierter oder suspendierter Form, beispielsweise in Form der Polymerisationslösung, bei der Zubereitung des mineralischen Baustoffs eingesetzt.

Für die Anwendung in Beton oder Mörtel kann es vorteilhaft sein, Polymere einzusetzen, die erst in Gegenwart des alkalischen Betons oder Mörtels in eine wasserlösliche und damit wirksame Form übergehen, wie z. B. Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridstrukturen enthaltende Polymerisate. Die langsame Freigabe des wirksamen Polymeren hat eine länger anhaltende Wirksamkeit zur Folge.

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Kombination mit den bekannten Betonverflüssigern auf Basis von Naphthalin-formaldehyd-Kondensat-Sulfonat, Melamin-formaldehyd-Kondensat-Sulfonat, Phenolsulfonsäure-Formaldehydkondensat und Ligninsulfonaten eingesetzt werden. Auch können sie in Kombination mit hochmolekularen Poly-

ethylenoxiden (Mw 100.000–8.000.000) verwendet werden. Weiterhin können sie zusammen mit Cellulosen, z. B. Alkyl- bzw. Hydroxyalkylcellulosen, Stärken oder Stärkederivaten eingesetzt werden. Weiterhin können Additive wie Luftporenbildner, Expansionsmittel, Hydrophobiermittel, Abbindeverzögerer, Abbindebeschleuniger, Frostschutzmittel, Dichtungsmittel, Pigmente, Korrosionsinhibitoren, Fließmittel, Einpreßhilfen, Stabilisierer, Mikrohohlkugeln zuge-

mischt werden. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Polymerisate auch zusammen mit filmbildenden Polymerisaten verwendet werden. Hierunter sind solche Polymerisate zu verstehen deren Glasübergangstemperatur (DSC-midpoint temperature, ASTM D 3481-82), $\leq 65^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\leq 50^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 25^{\circ}\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ist. Anhand der von Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc (Ser.II) 1, 1956, 123 aufgestellten Beziehung zwischen der Glasübergangstemperatur von Homopolymerisaten und der Glasübergangstemperatur von Copolymeren ist der Fachmann in der Lage, geeignete Polymere auszuwählen. (Glasübergangstemperaturen für Homopolymere finden sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, VCH, Weinheim 1992, S. 169 oder in J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd Ed., J Wiley, New York 1998).

Weiterhin ist es oftmals von Vorteil, wenn man die erfindungsgemäßen Polymerisate gemeinsam mit Antischaummitteln verwendet. Hierdurch wird verhindert, daß beim Zubereiten der gebrauchsfertigen mineralischen Baustoffe zuviel Luft in Form von Luftporen in den Beton eingetragen werden, welche die Festigkeit des abgebundenen mineralischen Baustoffs herabsetzen würden. Geeignete Antischaummittel umfassen insbesondere Antischauminittel auf Polyalkylenoxidbasis, wie Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd, Dialkylether wie Diethylenglykolheptylether, Polyethylenoxydoleylether, Polypropylenoxyddibutylether, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd-2-ethylhexylether. Ebenfalls geeignet sind die Ethoxilierungsprodukte und die Propoxilierungsprodukte von Alkoholen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, ethoxiliertes/propoxiliertes (Alkyl) Phenol wie propoxiliertes Phenol (Propoxilierungsgrad 2 bis 40), ethoxiliertes (Alkyl)phenol (Ethoxilierungsgrad 2 bis 50). Ebenfalls geeignet sind die Diester von Alkylenglykolen bzw. Polyalkylenglykolen wie Diethylenglykoldioleat, Ethylenglykoldistearat oder aliphatische Säureester von Alkylenoxydsorbitanen wie polyethylenoxydsorbitan-Monolaurinsäureester. Polyethylenoxydsorbitan-Trioleat. Als Antischaummittel sind auch Phosphorsäureester wie Tributylphosphat oder Triisobutylphosphat, Phthalate wie Dibutylphthalat, Siloxane wie Polydimethylsiloxan und dessen Derivate, wie die z. B. durch Hydrosilylierung mit Allylalkoxylaten hervorgehen. Weiterhin geeignet sind anionische Antischaummittel wie die Schwefelsäurehalbester ethoxilierter (Alkyl)Phenole, z. B. Methylpolypropylenoxydsulfat-Natriumsalz und n-Dodecylphenolethoxilatsulfat-Natriumsalz, oder Phosphate ethoxilierter Fettalkohole wie Polyethylenoxydstearylphosphat. Derartige Antischaummittel werden üblicherweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% und vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisate verwendet.

Die Antischaummittel können auf verschiedene Weise mit dem Polymer kombiniert werden. Liegt das Polymerisat beispielsweise als wäßrige Lösung vor, kann das Antischaummittel fest oder gelöst zu der Polymerlösung zugegeben werden. Ist das Antischaummittel in der wäßrigen Polymerlösung nicht löslich, dann können Emulgatoren oder Schutzkolloide zu seiner Stabilisierung zugesetzt werden.

Liegt das erfindungsgemäße Polymerisat in Form eines Feststoffes, wie er z. B. aus einer Sprühtrocknung oder Sprühwirbelschichtgranulierung hervorgeht, vor, so kann das Antischaummittel als Feststoff zugemischt werden oder aber beim Sprühtrocknungsprozeß oder Sprühgranulierungsprozeß gemeinsam mit dem Polymeren konfektioniert werden.

Beispiele

I. Analytik

Ia. Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes

Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gel-Permeations-Chromatographie (=GPC) mit wäßrigen Elutionsmitteln. Die Kalibrierung erfolgte mit einem eng verteilten Na-Polyacrylat-Standard. Als Elutionsmittel wurde eine wäßrige Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid eingesetzt. Als interner Standard wurde Ethylenglykol verwendet. Die Chromatographiesäulen waren mit TSK PW-XL 3000 und TSK PW-XL 5000 (Fa. TosohHaas) als stationäre Phase beladen. Zur Detektion wurde ein Differentialrefraktometer eingesetzt.

Ib. Bestimmung des K-Wertes

Die K-Werte der wäßrigen Natriumsalzlösungen der Copolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie. Band 13, 58–64 und 71–74 (1932) in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration des Natriumsalzes des Copolymerisates von 1 Gew.-% bestimmt.

Ic. Bestimmung des Feststoffgehaltes

In ein Alu-Schälchen wird eine definierte Menge der Probe (ca. 0,5–1 g) eingewogen (Einwaage). Die Probe wird unter einer IR-Lampe (160 Volt) für 30 Minuten getrocknet. Danach wird erneut die Masse der Probe bestimmt (Auswaage). Der prozentuale Feststoffgehalt FG errechnet sich wie folgt:

$$\text{FG} = \text{Auswaage} \times 100 / \text{Einwaage} [\text{Gew.}\%]$$

DE 196 53 524 A 1

II. Herstellvorschriften für Copolymere 1 bis 10

Copolymer 1 (erfindungsgemäß)

5 In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung legte man 522,85 g vollentsalztes Wasser vor und erhitzte unter Inertgas zum Sieden. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig beginnend innerhalb 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 192 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 22) und 360 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 48 g Methacrylsäure, Zulauf 3, bestehend aus 60 g einer 20%igen Lösung von Natriumphosphinat-Monohydrat in vollentsalztem Wasser, und
10 Zulauf 4, bestehend aus 70,3 g einer 2,5%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde bei Siedetemperatur nachpolymerisiert. Danach wurde die Mischung auf 30°C abgekühlt und mit 37 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in vollentsalztem Wasser neutralisiert. Es wurde eine klare Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 20,4 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 31,9, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 20300.

15

Copolymer 2 (Vergleichsbeispiel)

In einen 4-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 4 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 1199 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden
20 gleichzeitig beginnend innerhalb 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 403,2 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 22) und 750 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 100,8 g Methacrylsäure, und Zulauf 3, bestehend aus 147,6 g einer 2,5%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde bei Siedetemperatur nachpolymerisiert. Danach wurde die Mischung auf 30°C abgekühlt und mit 78 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in vollentsalztem Wasser neutralisiert. Es wurde eine klare Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von
25 19,8 Gew.-% erhalten. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht betrug 40.000, der K-Wert 42,2.

Copolymer 3 (erfindungsgemäß)

30 In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 523 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig beginnend innerhalb 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 192 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 22) und 360 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 48 g Methacrylsäure, Zulauf 3, bestehend aus 54 g einer 11,1%igen Lösung von Natriumphosphinat-Monohydrat in vollentsalztem Wasser, und
35 Zulauf 4, bestehend aus 70,3 g einer 2,5%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig dosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde bei Siedetemperatur nachpolymerisiert. Danach wurde die Mischung auf 30°C abgekühlt und mit 44,3 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in vollentsalztem Wasser neutralisiert. Es wurde eine gelbbraune, leicht trübe Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 20,2 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 33,9, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 25100.

40

Copolymer 4 (erfindungsgemäß)

In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 523 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden
45 gleichzeitig beginnend innerhalb 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 192 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 22) und 360 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 48 g Methacrylsäure, Zulauf 3, bestehend aus 72 g einer 33,3%igen Lösung von Natriumphosphinat-Monohydrat in vollentsalztem Wasser, und Zulauf 4, bestehend aus 70,3 g einer 2,5%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde abgekühlt und mit 41,60 g einer 50%igen
50 Lösung von Natriumhydroxid in vollentsalztem Wasser neutralisiert. Es wurde eine gelbbraune Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 20,8 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 25,6, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 13500.

Copolymer 5 (erfindungsgemäß)

55

In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 523 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig innerhalb 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 192 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 22) und 360 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 48 g Methacrylsäure, Zulauf 3, bestehend aus 72 g einer 33,3%igen Lösung von Natriumphosphinat-Monohydrat in vollentsalztem Wasser, und Zulauf 4,
60 bestehend aus 70,3 g einer 2,5%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde bei Siedetemperatur nachpolymerisiert. Danach wurden zu der Mischung 3,7 g ortho-Phthalsäurediglycidester zugegeben und 3 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf 30°C abgekühlt und mit 42,2 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in vollentsalztem Wasser neutralisiert. Es wurde eine gelbbraune Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von
65 21,3 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 25,5, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 13100.

Copolymer 6 (erfindungsgemäß)

In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 523 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig innerhalb 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 192 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 22) und 360 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 48 g Methacrylsäure, Zulauf 3, bestehend aus 60 g einer 50 Gew.-%igen Lösung von Phosphonsäure in vollentsalztem Wasser, und Zulauf 4, bestehend aus 70,3 g einer 2,5%igen Lösung von Natriumperoxodisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde bei Siedetemperatur nachpolymerisiert. Es wurde eine rotbraune, klare Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 21,3 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 40,0, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 36400.

Copolymer 7 (Vergleichsbeispiel)

Zur Herstellung von Zulauf 1 wurden in einem beheizbaren Kolben unter Stickstoff 52,26 g Maleinsäureanhydrid aufgeschmolzen und dazu 120,00 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 12 gegeben. Unter weiterem Rühren gab man hierzu anschließend: 0,02 g Hydrochinonmonomethylether, 1,33 g Dodecylmercaptan und 2,34 g Azoisobutyronitril. In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 120,00 g Polyethylenglykol (mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 12) und 2,6 g Maleinsäureanhydrid gegeben. Der Reaktor wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 100°C Innentemperatur erwärmt. Zu dieser Lösung wurden gleichbeginnd innerhalb 1 Stunde Zulauf 1 (siehe oben) und Zulauf 2, bestehend aus 53,32 g Styrol, zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Stunde bei 100°C nachgerührt, 0,24 g Azodiisobutyronitril zugegeben und nochmals 1 Stunde bei 100°C weitergerührt. Die Innentemperatur wurde dann auf 140°C angehoben und innerhalb von 5 Minuten 25,66 g eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisates mit 30 Propylenoxid-Einheiten und 4 Ethylenoxid-Einheiten zugegeben. Die Mischung wurde zwei weitere Stunden unter Rühren bei 140°C gehalten. Danach wurde auf 65°C abgekühlt und 470 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Die Mischung kühlte man im Anschluß auf 25°C, gab 470,00 g vollentsalztes Wasser zu und neutralisierte mit 34,2 g 50%iger Natronlauge. Es wurde eine braune, stark trübe Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 41,5 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 20,2, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 18600.

Copolymer 8 (erfindungsgemäß)

Zur Herstellung von Zulauf 1 wurden in einem beheizbaren Kolben unter Stickstoff 52,3 g Maleinsäureanhydrid aufgeschmolzen. Hierzu gab man 120 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 12. Unter weiterem Rühren wurden anschließend zugegeben: 0,02 g Hydrochinonmonomethylether, 1,33 g Dodecylmercaptan, 2,34 g Azoisobutyronitril und 17,4 g Phosphorige Säure (98 Gew.-%ig). In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 120 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 12 und 2,6 g Maleinsäureanhydrid gegeben. Der Reaktor wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 100°C Innentemperatur erwärmt. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig beginnend während 1 Stunde Zulauf 1 (siehe oben) und Zulauf 2, bestehend aus 53,3 g Styrol, zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Stunde bei 100°C nachgerührt, 0,24 g Azodiisobutyronitril zugegeben und nochmals 1 Stunde bei 100°C weitergerührt. Die Innentemperatur wurde dann auf 140°C angehoben und innerhalb von 5 Minuten 25,66 g eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisates mit 30 Propylenoxid-Einheiten und 4 Ethylenoxid-Einheiten zugegeben. Die Mischung wurde zwei weitere Stunden unter Rühren bei 140°C gehalten. Danach wurde auf 65°C abgekühlt und 470 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Die Mischung wurde im Anschluß auf 25°C abgekühlt, 470 g vollentsalztes Wasser zugegeben und mit 34,2 g 50 %iger Natronlauge neutralisiert. Es wurde eine gelbbraune, leicht trübe Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 41,4 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 23,4, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 21000.

Copolymer 9 (erfindungsgemäß)

In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 451 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden gleichbeginnd innerhalb 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 172,8 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 22) und 360 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 43,2 g Methacrylsäure, Zulauf 3, bestehend aus 24 g 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure und 72 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 4, bestehend aus 60,00 g einer 20%igen Lösung von Natriumphosphinat-Monohydrat in vollentsalztem Wasser, Zulauf 5, bestehend aus 70,3 g einer 5%igen Lösung von Natriumperoxodisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde bei Siedetemperatur nachpolymerisiert. Danach wurde die Mischung auf 30°C abgekühlt und mit 49,5 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in vollentsalztem Wasser neutralisiert. Es wurde eine gelbbraune, leicht trübe Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 20,7 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 36,4, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 29100.

Copolymer 10 (erfindungsgemäß)

In einen 2-l-Glasreaktor mit Ankerrührer, 5 automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 526 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden gleichbeginnd während 4 Stunden Zulauf 1, bestehend aus 120 g Methylpolyethylenglykoldimethacrylat (mit mittlerem Ethoxilierungsgrad von 45) und 360 g vollentsalztem Wasser, Zulauf 2, bestehend aus 120 g Methacrylsäure, Zulauf 3,

DE 196 53 524 A 1

bestehend aus 60 g einer 20%igen Lösung von Natriumphosphinat-Monohydrat in vollentsalztem Wasser, Zulauf 4, bestehend aus 69,4 g einer 5%igen Lösung von Natriumperoxidisulfat in vollentsalztem Wasser, gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Stunde bei Siedetemperatur nachpolymerisiert. Danach wurde die Mischung auf 30°C abgekühlt und mit 105,50 g einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in vollentsalztem Wasser neutralisiert. Es wurde eine braune, klare Lösung des Polymeren mit pH 7,0 und einem Feststoffgehalt von 21,4 Gew.-% erhalten. Der K-Wert beträgt 42,8, das gewichtsmittlere Molekulargewicht beträgt 43200.

Anwendungstechnische Prüfungen

10 Prüfverfahren für Betonverflüssiger auf Basis der DIN 1048 Teil 1 (Prüfung der Verflüssigungswirkung von Additiven bei Beton)

Geräte:

- 15 - Multi Flow Rührer Typ SE/GB (Elektromotor)
- Rührbehälter (h=20,7 cm ; d=40,6 cm)
- Ausbreittisch (700 mm × 700 mm mit beweglicher oberer Platte s. DIN 1048 Teil 1, 3.2.1.1)
- Kegelstumpfform (Innendurchmesser oben : 130 mm; Innendurchmesser unten: 200 mm; s. DIN 1048 Teil 1, 3.2.1.1)
- 20 - Luftporengehaltmeßgerät (s. DIN 1048 Teil 1, 3.5.1) ; Probenbehälter (h=8,3 cm d=12,3 cm) mit aufschraubbarem Druckmeßgerät
- Rütteltisch (elektrisch)
- Stoppuhr
- Holzstab (d=1,5 cm ; l=55 cm)
- 25 - Handschaufel (Fassungsvermögen ca. 0,6L)
- Kunststoffwürfel-Form (Innenkantenlänge)
(L · B · H = 15 cm · 15 cm · 15 cm; an einer Seite offen)

Einsatzstoffe

30 Ansatz: Mischungsverhältnis Zement/Zuschlag 1 : 5,56 Sieblinie B 16

Quarzsand F34	825 g
Quarzsand 0,15–0,6 mm	1665 g
Quarzsand 0,5–1,25 mm	2715 g
35 Quarzsand 1,5–3,0 mm	1485 g
Kies 3–8 mm	3765 g
Kies 8–16 mm	3330 g
Heidelberger Zement CEM I 32,5R	2475 g
Trinkwasser	1081 g

40 Verflüssiger gem. Tabelle 1 (% Verflüssiger, bezogen als festes Polymer auf die Menge an eingesetztem Zement; "fest auf fest")

Anmerkungen

45 Die mit dem Verflüssiger zugefügte Wassermenge muß vom Anteil des Trinkwassers subtrahiert werden. Das Verhältnis Wasser/Zement beträgt 0,44. Die Qualität des verwendeten Zementes erfolgt nach Sichtprüfung.

Durchführung der Prüfung

50 a. Herstellung des Betons

Die gesamte Menge an Zuschlagstoffen werden in den Rührbehälter eingewogen, und 1 min trocken mit dem Multi Flow Rührgerät gemischt. Danach gibt man unter Rühren innerhalb von 30 sek. zwei Drittel der berechneten Wassermenge zu. Innerhalb der nächsten 30 sek. wird das mit Verflüssiger versetzte restliche Drittel Wasser der Mischung zugegeben. Nun rührt der Beton noch drei Minuten nach. Die Herstellung der Betonmischung ist nach insgesamt 5 min abgeschlossen. Nach Herstellung des Betons wird der erste Wert zur Ermittlung des Ausbreitmaßes gemessen.

b. Ausbreitversuch

60 Nach 5 min Rühren der fertigen Betonzusammensetzung erfolgt die erste Messung des Ausbreitmaßes. (s. DIN 1048 Teil 1, 3.2.1.2 Durchführung Ausbreitversuch). Nach Ermittlung des Ausbreitmaßes gibt man den Beton vom Ausbreittisch wieder zurück in den Rührbehälter. Der Beton wird nach insgesamt 29 Minuten 45 Sekunden nochmals 15 s durchgemischt. Die zweite Messung erfolgt nach genau 30 min. Dieser Vorgang wird nach insgesamt 60, 90, 120 min wiederholt bzw. solange bis der gemessene Wert des Ausbreitmaßes sich auf einen Durchmesser von unter 30 cm verringert.

c. Luftporengehalt

Der Luftgehalt von Frischbeton ist mit einem kalibrierten Prüfgerät von 1 Inhalt nach dem Druckausgleichverfahren zu messen. Die Bestimmung des Luftporengehaltes erfolgt nach der ersten und jeweiligen letzten Messung des Ausbreitmaßes. Dazu füllt man den 1 Behälter des Luftporengehaltmeßgerätes mit Beton, während der Beton 60s lang auf einem Rütteltisch verdichtet wird. Der Behälter muß nach dem Rüttelvorgang randvoll mit Beton sein. (Durchführung s. DIN 1048 Teil 1, 3.5 Luftgehalt). Danach wird die Messung des Luftporengehaltes durchgeführt.

d. Druckfestigkeitsprüfung

Aufgrund des Einflusses der zu prüfenden Betonverflüssiger auf die Abbindefähigkeit des Betons wird nach Bedarf eine Druckfestigkeitsprüfung durchgeführt. Die Druckfestigkeitsermittlung erfolgt an eigens hergestellten Probekörpern mit einer Kantenlänge von 15 cm · 15 cm · 15 cm. Es werden von der Betonmischung mindestens zwei Würfel hergestellt. Die Herstellung der Probekörper erfolgt, indem man die Würfel zur Hälfte mit Beton füllt den Beton 20 sek. auf dem Rütteltisch verdichtet, danach so viel Beton in die Würfelform einfüllt, daß nach einem weiteren Verdichten von 20 sek. die Betonoberfläche höher ist als der Rand der eigentlichen Form. Abschließend ebnet man die Oberfläche der Probekörper, damit diese mit der Höhe der Würfelform abschließt. Die Lagerung der Probekörper für die Druckfestigkeitsprüfung erfolgt in einem geschlossenen Raum bei ca. 23°C. Sie sind zunächst in ihren Formen abzustellen und durch Abdecken vor Feuchtigkeitsverlust zu schützen. Nach ca. 18h werden die Würfel entschalt und nach 24h ab dem Herstellungszeitpunkt der Betonmischung wird ein Würfel mit Hilfe einer Presse abgedrückt. Der erreichte Wert in KN wird in N/mm² angegeben und gibt Aufschluß über die Festigkeit des Betons nach 24h. Nach einer Lagerungszeit des zweiten Betonwürfels von 28 Tagen ab Herstellung des Betons wird mit dem verbliebenen Probekörper genauso verfahren und die Druckfestigkeit nach 28 Tagen ermittelt.

Bemerkungen

Vor jeder neuen Meßreihe ist ein Versuch ohne Verflüssiger-Zugabe (0-Wert) durchzuführen. Auch ist darauf zu achten, daß die Umgebungstemperatur konstant ist (23–25°C).

DE 196 53 524 A 1

Tabelle 1: Ergebnisse

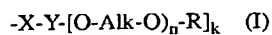
5	Verflüssiger	Menge [%] ¹	Entschäumer ² [%] ³	Ausbreitmaß in cm					LP ⁴ [%]	Frühfestigkeit ⁵ [N/mm ²]
				3 min	30 min	60 min	90 min	120 min		
	ohne		-	20	x ⁶	x	x	x	2,5	29
10	Ligninsulfonat	0,75	-	30	20	x	x	x	3,0	30
15	Naphthalinsulfonat	0,75	-	37	31	28	x	x	2,8	30
	Melamin-kondensat	1,0	-	35	27	x	x	x	2,4	30
20	Copolymer 1	0,24	1	55	40	34	31	29	2,6	32
	Copolymer 2 (V)	0,24	1	47,5	30	x	x	x	2,9	31
25	Copolymer 3	0,30	-	51	41	38	37	x	4,5	30
	Copolymer 3	0,24	1	55	40	34	31	29	2,6	32
30	Copolymer 5	0,20	-	40	36	33	34	x	4,5	29
	Copolymer 7 (V)	0,24	-	26	x	x	x	x	2,5	30

- 1 bezogen auf Zement (fest auf fest)
 2 Tributylphosphat
 3 bezogen auf festen Betonverflüssiger
 4 Luftporengehalt
 5 nach 24 h
 6 keine Ausbreitung mehr festzustellen

Die Ergebnisse zeigen, daß mineralische Baustoffzubereitungen, die die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten, auch bei einem Wasser/Zement-Verhältnis ein wesentlich längeres Zeitfenster aufweisen, in dem sie fließfähig sind, als mineralische Baustoffzubereitungen, die die Verflüssiger des Stands der Technik enthalten, ohne daß ein Verlust an Festigkeit in Kauf genommen werden muß.

Patentansprüche

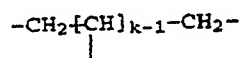
1. Verwendung wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Polymerisate, die Carboxylgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, und Seitenketten der allgemeinen Formel I,



enthalten, worin

k für 1, 2, 3 oder 4 steht,

Y eine Einfachbindung oder eine C₁-C₄-Alkyleneinheit bedeutet oder, wenn k ≠ 1 auch



bedeuten kann,

X für eine Einfachbindung oder eine Carbonylgruppe steht oder, wenn Y keine Einfachbindung ist, auch O, NR',



bedeuten kann, worin für R' für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl, -(Alk-O)_n-R oder Alk'-O(Alk-O)_n-R steht,

Alk für C₂-C₄-Alkylen steht,

Alk' für C₁-C₄-Alkylen steht, das gegebenenfalls auch eine OH-Gruppe trägt,

n für eine Zahl im Bereich von 1 bis 300 steht wobei n ≥ 12 ist, wenn X für eine Einfachbindung steht, und n ≥ 2 ist, wenn X für eine Carbonylgruppe und Y für eine Einfachbindung steht,

R Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₂₀-Alkanoyl oder C₇-C₂₁-Aroyl bedeutet, wobei die Polymerisate durch radikalische Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere A, die Carboxylgruppen enthalten, und ethylenisch ungesättigter Monomere B, die Seitenketten der allgemeinen Formel I aufweisen, sowie gegebenenfalls weiterer Monomere C in Gegenwart von 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltenden Verbindungen,

oder durch radikalische Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, gegebenenfalls zusammen mit Monomeren A und/oder B und gegebenenfalls weiteren Monomeren C, in Gegenwart von 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltenden Verbindungen und nachträgliche Umwandlung wenigstens eines Teils der reaktiven funktionellen Gruppen in Seitenketten der allgemeinen Formel I und/oder Carboxylgruppen, als Additive in mineralischen Baustoffen.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei in der allgemeinen Formel I n ≥ 5 ist und insbesondere im Bereich von 20 bis 60 liegt.

3. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge an phosphorenhaltender Verbindung 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere ausmacht.

4. Verwendung gemäß Anspruch 3, wobei die Menge an phosphorenhaltender Verbindung 2 bis 15, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere ausmacht.

5. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die phosphorenhaltende Verbindung ausgewählt ist unter Phosphinsäure (H₃PO₂), Phosphonsäure (H₃PO₃) und den Salzen der genannten Säuren.

6. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 300.000 Dalton, insbesondere 5.000 bis 150.000 Dalton aufweisen.

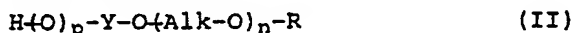
7. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin k = 1 ist und X für eine Carbonylfunktion oder für



steht.

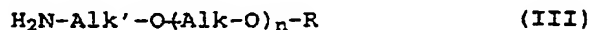
8. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin Alk in Formel I für 1,2-Ethylen und/oder 1,2-Propylen steht.

9. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisate durch radikalische Copolymerisation zumindest der Monomere A und der Monomere B erhältlich sind, mit der Maßgabe, daß die Monomere B ausgewählt sind unter den Estern monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren mit Alkoholen der allgemeinen Formel II



worin Y, Alk, n und R die zuvor genannten Bedeutungen besitzen und p = 1 ist oder, wenn Y für eine Einfachbindung steht, p = 0 ist

und/oder den Amidn momoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren mit Aminen der allgemeinen Formel III, IIIa



worin Alk, Alk', n und R die zuvor genannten Bedeutungen besitzen.

10. Verwendung gemäß Anspruch 9, wobei die Monomere ausgewählt sind unter den Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit den Alkoholen der allgemeinen Formel II.

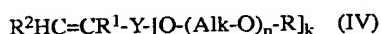
11. Verwendung gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei die Monomere A ausgewählt sind unter ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren, C₄-C₆-Dicarbonsäuren, deren Anhydriden, deren Halbestern mit C₁-C₁₂-Alkanolen oder Alkoholen der allgemeinen Formel II, deren Halbamiden mit NH₂, mit primären C₁-C₁₂-Alkylaminen oder mit Aminen der allgemeinen Formeln III oder IIIa, sowie den Salzen der genannten Mono- und Dicarbonsäuren.

12. Verwendung gemäß Anspruch 11, wobei die Monomere A ausgewählt sind unter Acrylsäure und insbesondere

Methacrylsäure.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12, wobei Monomer A Methacrylsäure und Monomer B ein Methylpolyethylen- gly)kolester ist.

14. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polymerisate durch radikalische Copolymerisation zumindest der Monomere A und der Monomere B erhältlich sind, mit der Maßgabe, daß die Monomere B ausgewählt sind unter Verbindungen der allgemeinen Formel IV



worin R^1 , R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen und Y, Alk, R, k die zuvor genannten Bedeutungen besitzen und $n > 12$ ist.

15. Verwendung gemäß Anspruch 14, wobei die Monomere B ausgewählt sind unter den Vinyl- und Allylethern der Alkohole mit der allgemeinen Formel V



worin Alk, n und R die zuvor genannten Bedeutungen besitzen.

16. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei die Monomere A ausgewählt sind unter den in Anspruch 11 angegebenen Monomeren.

17. Verwendung gemäß Anspruch 16, wobei es sich bei den Monomeren A um Maleinsäure, Fumarsäure oder um Maleinsäureanhydrid handelt.

18. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 17, wobei die zu polymerisierende Monomermischung 3 bis 50 Gewichts-% Monomere A 50 bis 97 Gewichts-% Monomere B und

0 bis 30 Gewichts-% Monomere C umfaßt.

19. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polymerisate durch radikalische Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die reaktive, funktionelle Gruppen aufweisen, in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-% Phosphor enthaltender Verbindungen, und nachträgliche Umwandlung wenigstens eines Teils der reaktiven, funktionellen Gruppen in Seitenketten der allgemeinen Formel I und/oder Carboxylgruppen, erhältlich sind, worin die reaktiven, funktionellen Gruppen ausgewählt sind unter cyclischen Anhydridgruppen und Oxirangruppen.

20. Verwendung gemäß Anspruch 19, wobei die ethylenisch ungesättigten Monomere mit reaktiven, funktionellen Gruppen ausgewählt sind unter Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Vinyl- und Allylglycidylether sowie den Glycidylestern ethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren.

21. Verwendung gemäß Anspruch 20, wobei die Copolymerisate erhältlich sind durch durch radikalische Copolymerisation der genannten Anhydride mit vinylaromatischen Verbindungen, C_2 - C_{12} -Olefinen, C_5 - C_8 -Cycloolefinen und/oder Dienen und nachfolgende Umwandlung der Anhydridgruppen in Carboxylgruppen und Seitenketten der allgemeinen Formel I.

22. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat Struktureinheiten aufweist, die sich von Maleinimid ableiten, welches gegebenenfalls Stickstoff mit C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{20} -Aralkyl substituiert ist.

23. Verwendung gemäß Anspruch 22, wobei die sich von Maleinimid ableitenden Struktureinheiten durch Umsetzung einpolymerisierter Maleinsäureanhydrid-Struktureinheiten mit primären C_1 - C_{20} -Alkylaminen, C_6 - C_{20} -Arylaminen oder C_7 - C_{20} -Aralkylaminen erhältlich sind.

24. Polymerisate, wie sie durch einen der Ansprüche 1 bis 23 definiert sind, wobei $n \geq 5$ ist, wenn X für eine Carbonylgruppe steht und $n > 12$ ist, wenn X für eine Einfachbindung steht.

25. Copolymerisate, die durch Polymerisation von Monomeren D, ausgewählt unter vinylaromatischen Verbindungen, C_2 - C_{12} -Olefinen, C_5 - C_8 -Cycloolefinen und/oder Dienen, und Monomeren E, ausgewählt unter Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-% Phosphor enthaltender Verbindungen, bezogen auf die Monomere D und E, erhältlich sind.

26. Copolymerisate gemäß Anspruch 25, wobei die Menge an phosphorenhaltender Verbindung 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere ausmacht.

27. Copolymerisate gemäß Anspruch 25 oder 26, wobei die Menge an phosphorenhaltender Verbindung 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Polymere ausmacht.

28. Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 25 bis 28, wobei die phosphorenhaltende Verbindung ausgewählt ist unter Phosphinsäure (H_3PO_2), Phosphonsäure (H_3PO_3) und den Salzen der genannten Säuren.

29. Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 25 bis 28, die ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.500 bis 30.000 aufweisen.

30. Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 25 bis 29, wobei das Monomer E Maleinsäureanhydrid ist.

31. Copolymerisate gemäß Anspruch 30, wobei die Monomere D ausgewählt sind unter 1-Buten, Isobuten und 1-Penten.

32. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisate nach Anspruch 24 durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere A, die Carboxylgruppen enthalten, und ethylenisch ungesättigter Monomere B, die Seitenketten der allgemeinen Formel I aufweisen, sowie gegebenenfalls weiterer Monomere C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-% Phosphor enthaltender Verbindungen durchführt.

33. Verfahren gemäß Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Wasser oder in einer Mischung aus Wasser und bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, aus einem OH-Gruppen enthaltenden Lö-

sungsmittel, ausgewählt unter C₁-C₄-Alkanolen, C₂-C₁₀-Alkylenglykolen, worin die Alkylenkette durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und Halbthern der C₂-C₁₀-Alkylenglykole mit C₁-C₄-Alkanolen, durchführt.

34. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisate nach Anspruch 24, durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, die reaktive funktionelle Gruppen enthalten, gegebenenfalls zusammen mit Monomeren A und/oder B und gegebenenfalls weiteren Monomeren C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltender Verbindungen polymerisiert und anschließend die reaktiven funktionellen Gruppen in Carboxylgruppen und/oder Seitenketten der allgemeinen Formel I umwandelt.

35. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hauptmenge, insbesondere mindestens 90%, der Phosphor enthaltenden Verbindung während der Polymerisation kontinuierlich dem Reaktionsgefäß zuführt.

36. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 32 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Phosphor enthaltender Verbindung 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere ausmacht.

37. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 32 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphor enthaltende Verbindung ausgewählt ist unter Phosphinsäure (H₃PO₂), Phosphonsäure (N₃PO₃) und den Salzen der genannten Säuren.

38. Verfahren zur Herstellung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 25 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere D, ausgewählt unter vinylaromatischen Verbindungen, C₂-C₁₂-Olefinen, C₅-C₈-Cycloolefinen und/oder Dienen, und Monomere E, ausgewählt unter Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und 1,2,3,6-Tetrahydrophthalinsäureanhydrid, in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-% Phosphor enthaltender Verbindungen, bezogen auf die Monomere D und E polymerisiert.

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)